

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-233100

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月27日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/02  
4/64  
4/66  
10/40

H 0 1 M 4/02  
4/64  
4/66  
10/40

B  
A  
A  
Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-29875

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月12日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 日下部 鉄也

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社  
社研究所内

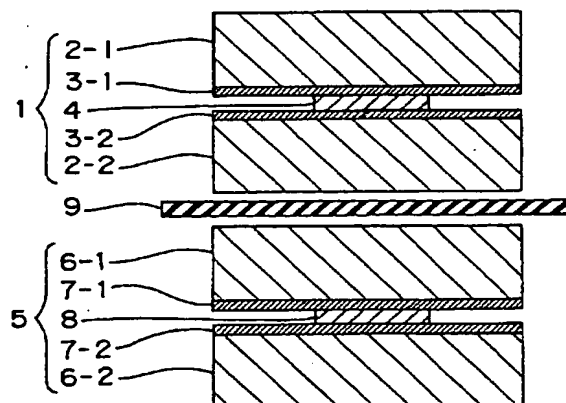
(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【要約】

【課題】 内部抵抗が低減された高容量の非水系二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムイオンを挿入放出可能な活物質を含む正極及び負極を有する非水系二次電池において、活物質を含む矩形の正極膜及び負極膜の各々の片面又は両面に導電性の金属からなる導電性薄膜部を形成させ、上記正極膜の導電性薄膜部を対向せしめて、少なくとも2以上の正極膜を積層して正極とするとともに、負極膜の導電性薄膜部を対向せしめて、少なくとも2以上の負極膜を積層して負極とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを挿入放出可能な活物質を含む正極及び負極を有する非水系二次電池において、活物質を含む矩形の正極膜及び負極膜であって、上記正極膜及び負極膜各々の片面又は両面に導電性の金属からなる導電性薄膜部を形成させ、上記正極膜の導電性薄膜部を対向せしめて、少なくとも2以上の正極膜を積層して正極とするとともに、負極膜の導電性薄膜部を対向せしめて、少なくとも2以上の負極膜を積層して負極としたことを特徴とする非水系二次電池。

【請求項2】 上記正極が導電性薄膜部を対向せしめ、正極膜より巾の狭い矩形の集電体を介して積層した複数の正極膜からなり、又は上記負極が導電性薄膜部を対向せしめ、負極膜より巾の狭い矩形の集電体を介して積層した複数の負極膜からなることを特徴とする請求項1記載の非水系二次電池。

【請求項3】 上記正極膜の導電性薄膜部が、アルミニウム、チタン、ステンレスから選ばれたいずれか1つの金属からなることを特徴とする請求項1又は2のいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項4】 上記負極膜の導電性薄膜部が、銅族及び白金族から選ばれたいずれか1つの金属からなることを特徴とする請求項1又は2のいずれかに記載の非水系二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高容量で軽量の非水系二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、高エネルギー密度の期待できる非水系二次電池の研究開発が活発になされ、たとえば、リチウムイオンの挿入放出が可能な活物質を含む正極及び負極を有するリチウムイオン二次電池が、小型軽量が要求される携帯電話やノート型パソコン等の電源として広く使用されるようになってきている。

【0003】 図2は、従来多く使用されている非水系二次電池の電極の構成を示す模式断面図である。この従来例の非水系二次電池は、矩形の正極集電体金属箔102の両面に正極材層101-1と101-2とを有する正極100と、矩形の負極集電体金属箔105の両面に負極材層104-1と104-2とを有する負極103をセパレータ106を介して積層することにより構成される。そして、上記積層された正極と負極は、新たにセパレータ1枚を積層されスパイラル状に巻かれ、円筒形の電池ケースに収納され、電解液注入後に電池ケースが密閉される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来の非水系二次電池においては、高電流密度（例えば、 $1\text{ mA/cm}^2$ 以上）で十分な容量を引き出せておら

ず、その原因の1つとして電池の内部抵抗の低減が不十分であるという問題がある。

【0005】 そこで、本発明は、内部抵抗が低減された高容量の非水系二次電池を提供することを目的とした。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、鋭意研究の結果、本発明は、正極活物質又は負極活物質を含む正極膜又は負極膜の片面又は両面に導電性の金属からなる導電性薄膜部を形成させ、上記導電性薄膜部を形成させた正極膜同志又は負極膜同志を積層して電池を構成すれば、上記課題を解決できることを見出し、完成されたものであり、すなわち、本発明は、リチウムイオンを挿入放出可能な活物質を含む正極及び負極を有する非水系二次電池において、活物質を含む矩形の正極膜及び負極膜であって、上記正極膜及び負極膜各々の片面又は両面に導電性の金属からなる導電性薄膜部を形成させ、上記正極膜の導電性薄膜部を対向せしめて、少なくとも2以上の正極膜を積層して正極とするとともに、負極膜の導電性薄膜部を対向せしめて、少なくとも2以上の負極膜を積層して負極としたことを特徴とする。

【0007】 上記正極膜又は負極膜の片面又は両面に導電性金属からなる導電性薄膜部を形成することにより、正極膜又は負極膜の表面の電気抵抗を下げるができるため、正極膜又は負極膜同志を導電性薄膜部を介して積層すると、正極膜間又は負極膜間の界面の電気抵抗が下がり、電池の内部抵抗を低減させることができる。また、従来の集電体金属箔を必要としないため、電池を軽量化することができる。

【0008】 また、上記正極が導電性薄膜部を対向せしめ、正極膜より巾の狭い矩形の集電体を介して積層した複数の正極膜からなり、かつ上記負極が導電性薄膜部を対向せしめ、負極膜より巾の狭い矩形の集電体を介して積層した複数の負極膜からなることが望ましい。正極膜又は負極膜より巾の狭い矩形の集電体を、正極膜間又は負極膜間に介在させることにより、電池の重量増を抑制しながら、正極及び負極に巻台時に必要な機械的強度を付与することができる。

【0009】 また、上記正極膜の導電性薄膜部が、アルミニウム、チタン、ステンレスから選ばれたいずれか1つの金属からなることが望ましい。上記金属を用いることにより、耐電圧が高く、かつ導電性の高い正極膜用の導電性薄膜部を提供でき、内部抵抗を低減できる。

【0010】 また、上記負極膜の導電性薄膜部が、銅族及び白金族から選ばれたいずれか1つの金属からなることが望ましい。上記金属を用いることにより、リチウムと反応しない、又はリチウムと反応しても高い導電性を有する負極膜用の導電性薄膜部を提供でき、内部抵抗を低減できる。

【0011】 また、上記正極膜又は負極膜が、正極活物

質又は負極活物質に結着剤、導電性カーボン及び溶媒を添加し、混練して得たペーストをオレフィン系樹脂からなる平板上に塗布し、上記塗布したペーストを乾燥後、得られた塗膜を上記平板より剥離させることにより作製され、さらに正極膜の片面又は両面に蒸着法又はスパッタリング法のいずれかを用いて導電性薄膜部を形成させるとともに、負極膜の片面又は両面に蒸着法、スパッタリング法、電解メッキ法及び無電解メッキ法のいずれか1つを用いて導電性薄膜部を形成させることが望ましい。

【0012】蒸着法、スパッタリング法、電解メッキ法及び無電解メッキ法のいずれかを用いることにより、正極膜又は負極膜の表面に密着したミクロンオーダーの導電性薄膜部を形成することができ、正極膜又は負極膜の表面の電気抵抗を低減できる。

【0013】また、上記集電体は、金属箔又は両面に金属層を有する高分子膜であることが望ましい。これらを用いることにより、正極膜間又は負極膜間の界面の電気抵抗低減に寄与するだけでなく、正極及び負極に機械的強度を付与できる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、本発明に係る実施形態について説明する。

<実施形態>本発明の実施形態は、まず、図1に示すように、片面に導電性薄膜部3-1と3-2を形成させた所定の巾の矩形の上層の正極膜2-1と下層の正極膜2-2を正極集電体4を介して積層し、正極1を作製するとともに、片面に導電性薄膜部7-1と7-2を積層した所定の巾の矩形の上層の負極膜6-1と下層の負極膜6-2を負極集電体8を介して積層し、負極5を作製した後、セパレータ9を介して正極1と負極5を積層して構成される。そして、積層された正極1と負極5は、さらにセパレータを新たに1枚積層してスパイラル状に巻かれ、円筒形の電池ケースに収納され、電解液注入後に電池ケースが密閉される。

【0015】ここで、本発明の実施形態の非水系二次電池の正極活物質として用いられる正極材料は、従来公知の何れの材料も使用でき、例えば、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiS}_2$ 等が挙げられる。

【0016】また、本発明の実施形態の非水系二次電池の負極活物質としては、黒鉛、焼成炭素質材料、ケイ素及びケイ素化合物等公知の材料を用いることができる。

【0017】また、本発明の実施形態の非水系二次電池に使用される非水電解液は、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた非水電解液を用いることができる。非水電解液は、有機溶媒と電解質とを適宜組み合わせで調製されるが、これら有機溶媒や電解質はこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカ

ーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンメチルフォルメイト、ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1-3ジオキソフラン、4-メチル-1,3-ジオキソフラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1,2-ジクロロエタン、4-メチル-2-ペンタノン、1,4-ジオキサソ、アニソール、ジグライム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等である。これらの溶媒はその1種を単独で使用する事ができるし、2種以上を併用することもできる。電解質としては、例えば $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 等が挙げられ、これらの1種を単独で使用する事もできるし、2種以上を併用することもできる。

【0018】また、本発明の実施形態のセパレータとしては、非水系二次電池に用いられているいずれのものも使用できるが、多孔性ポリエチレン等の多孔性絶縁シートを用いることが望ましい。

【0019】また、本発明の実施形態の非水系二次電池の正極又は負極は、正極活物質又は負極活物質に結着剤と溶媒を加え、混練してペーストを作製し、そのペーストをオレフィン系樹脂の平板上に塗布し乾燥後、得られた塗膜を平板から剥離することにより、それぞれ正極膜と負極膜を得ることができる。正極膜と負極膜の厚さは、それぞれ30~200 $\mu\text{m}$ 、30~200 $\mu\text{m}$ であることが望ましい。

【0020】また、本発明の実施形態の非水系二次電池の正極膜及び負極膜の作製に用いる平板は、オレフィン系の樹脂であれば、いずれのものも用いることができるが、ポリプロピレン製のものを用いることが望ましい。

【0021】また、本発明の実施形態の非水系二次電池の正極膜の導電性薄膜部には、アルミニウム、チタン、ステンレス等の耐電圧が高く、かつ導電性の高い金属を用いることができるが、アルミニウムを用いることが望ましい。

【0022】また、本発明の実施形態の非水系二次電池の負極膜の導電性薄膜部には、リチウムと反応しない、又は反応しても導電性が低下しない銅族及び白金族等の金属を用いることができるが、銅又は金を用いることが望ましい。

【0023】また、本発明の実施形態の非水系二次電池の導電性薄膜部は、真空成膜法として蒸着法やスパッタリング法、湿式成膜法として電解メッキ法や無電解メッキ法により形成することができる。正極膜に対しては蒸着法又はスパッタリング法のいずれかを用いるのが望ま

しく、負極膜に対しては上記の真空成膜法及び湿式成膜法のいずれを用いても良い。形成される導電性薄膜部の厚さは0.2~20 $\mu$ mであることが望ましい。

【0024】また、本発明の実施形態の非水系二次電池の集電体には、通常非水系二次電池の集電体を使用されるいずれのものも用いることができるが、正極集電体には、アルミニウム箔又はポリエステル、ポリエチレン又はポリプロピレンのいずれかのフィルムの両面にアルミニウムを蒸着したメタライジングフィルム、負極集電体には、銅箔又はポリエステル、ポリエチレン又はポリプロピレンのいずれかのフィルムの両面に銅を蒸着したメタライジングフィルムを用いることが望ましい。

【0025】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【0026】実施例1. 平均粒径7ミクロンの天然炭素粉末100gにポリフッ化ビニリデン(PVDF)10g、*n*-メチル-2-ピロリドン(NMP)を加えて、混練してペーストを作製し、このペーストをポリプロピレンの平板の上に塗布し、乾燥後、カレンダープレス加工をほどこし、巾50mm、長さ520mm、厚さ90ミクロン、比重1.2の負極膜をポリプロピレンの平板上から剥離して得た。この負極膜を、真空蒸着装置に入れて、片面に銅を蒸着した。同様にして、銅を片面に蒸着した負極膜をさらにもう1枚作製し、巾20mm、長さ520mm、厚さ20ミクロンの銅箔を間に入れて2枚の負極膜の蒸着面を合わせて1つの負極とした。この負極の重量は7.70gであった。

【0027】コバルト酸リチウム88gに対して、アセチレンブラック6g、PVDF6g及びNMPを加え、混練してペーストを作製し、このペーストをポリプロピレンの平板上に塗布し、乾燥後、カレンダープレス加工をほどこし、巾50mm、長さ480mm、厚さ20ミクロン、比重2.4の正極膜をポリプロピレンの平板上から剥離して得た。この正極膜を、真空蒸着装置に入れて、片面にアルミニウムを蒸着した。同様にして、アルミニウムを片面に蒸着した正極膜をさらにもう1枚作製し、巾20mm、長さ520mm、厚さ20ミクロンのアルミニウム箔を間に入れて2枚の正極膜の蒸着面を合わせて1つの正極とした。この正極の重量は11.00gであった。

【0028】セパレータに、巾52mm、長さ540mm、厚さ30ミクロンで、重量は0.84gのPET微多孔膜を2枚用い、正極と負極の短絡を防ぎながら巻回し、巻回中に負極集電タブとして巾3mm、長さ60mm、厚さ50ミクロンの銅片(重量0.08g)を負極に接触するように、さらに正極集電タブとして同じ寸法のアルミニウム片(重量0.02g)を正極に接触するように巻き込んで、巻体の片側に負極集電タブが、反対

方向には正極集電タブがはみ出るようにして、中心に直径2mmの空孔を有する直径17.4mm、長さ52mmの円筒状巻電池体を得た。この円筒状巻電池体の重量は、20.48gであった。

【0029】この円筒状巻電池体を、直径17.4mm、長さ67mmの有底の肉厚0.25mmのステンレス製容器(重量8.90g)に負極集電タブが下になるように挿入し、負極集電タブを缶底に溶接し、電解液4.00gを注入した後、正極集電タブを重量2.5gの蓋に溶接し、正極と負極が短絡しないように缶をかきめて密閉し、直径18mm、長さ65mmの電池を得た。この電池の重量は35.88gであった。

【0030】なお、電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒(体積比1:1)に、濃度が1mol/lとなるように六フッ化リン酸リチウムを加えたものを用いた。電流密度2mA/cm<sup>2</sup>で4.2Vまで充電を行い、2.5Vまで放電し、充放電時のIRドロップより内部抵抗値を評価した。結果を表1に示す。

【0031】比較例1. 平均粒径7ミクロンの天然炭素粉末100gにPVDF10gとNMPを加え、混練してペーストを作製し、これを巾50mm、長さ520mm、厚さ20ミクロンの銅箔(重量4.29g)に塗布後乾燥し、カレンダープレス加工を施して、両面に厚さ100ミクロン、密度1.2の塗膜を有する負極を得た。この負極の重量は、9.91gであった。

【0032】コバルト酸リチウム88gに対してアセチレンブラック6g、PVDF6gとNMPを加え、混練してペーストを作製し、これを巾50mm、長さ480mm、厚さ20ミクロンのアルミニウム箔(重量1.40g)の両面に塗布後乾燥し、カレンダープレス加工を施して、両面に厚さ100ミクロン、密度2.4の塗膜を有する正極を得た。この正極の重量は、11.77gであった。

【0033】正極と負極以外のセパレータ、電解液、容器缶、正負極集電タブ及び蓋は、実施例と同様のもの及び同様の方法を用い、中心に直径2mmの空孔を有する直径17.4mm、長さ52mmの円筒状巻電池体を得た。この円筒状巻電池体の重量は、23.46gであった。実施例と同様にして、この円筒状巻電池体を容器に収納し、さらに電解液を注入し、直径18mm、長さ65mmの電池を得た。この電池の重量は、38.86gであった。結果を表1に示す。

【0034】実施例2. 負極膜の片面に無電解メッキ法により銅を還元析出させて、導電性薄膜部を形成した以外は、実施例1と同様の方法により、電池を作製した。結果を表1に示す。

【0035】実施例3. 負極面の片面に金を蒸着させて導電性薄膜部を形成させた以外は、実施例1と同様の方法により電池を作製した。結果を表1に示す。

【0036】実施例4. 無電解メッキ法により、負極面の片面に金を還元析出させた以外は、実施例3と同様の方法により電池を作製した。結果を表1に示す。 \*

	内部抵抗(mΩ)	正極重量(g)	負極重量(g)	電池重量(g)
実施例1	90	11.00	7.70	35.88
比較例1	100	11.77	9.91	38.86
実施例2	90	11.00	7.70	35.88
実施例3	90	11.00	7.70	35.88
実施例4	60	11.05	7.75	35.98

【0038】

【発明の効果】以上、述べたように、本発明では、正極膜又は負極膜の片面又は両面に導電性金属からなる導電性薄膜部を形成することにより、正極膜又は負極膜の表面の電気抵抗を下げることができるため、正極膜又は負極膜同志を導電性薄膜部を介して積層すると、正極膜間又は負極膜間の界面の電気抵抗が下がり、電池の内部抵抗を低減させることができる。また、従来の集電体金属箔を必要としないため、電池を軽量化することができる。また、正極膜又は負極膜より巾の狭い矩形の集電体を、正極膜間又は負極膜間に介在させることにより、電池の重量増を抑制しながら、正極及び負極に巻合時に必要な機械的強度を付与することができる。

【図面の簡単な説明】

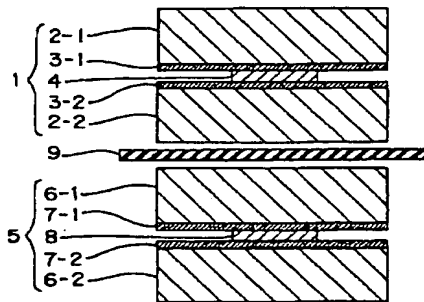
【図1】 本発明の実施形態に係る非水系二次電池の構成を示す模式的な断面図である。 ※

10※【図2】 従来例の非水系二次電池の構成を示す模式的な断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極、
- 2-1 上層の正極膜、
- 2-2 下層の正極膜、
- 3-1 上層の正極膜の導電性薄膜部、
- 3-2 下層の正極膜の導電性薄膜部、
- 4 正極集電体、
- 5 負極、
- 6-1 上層の負極膜、
- 6-2 下層の負極膜、
- 7-1 上層の負極膜の導電性薄膜部、
- 7-2 下層の負極膜の導電性薄膜部、
- 8 負極集電体、
- 9 セパレータ。

【図1】



【図2】

